研 究 終 了 報 告 書

「ハイスループット合成・評価システムと機械学習の統合による革新的太陽電池材料の探索」

研究期間： 2017年10月～2021年3月
研 究 者： 田中 大輔

1． 研究のねらい

本研究ではハイスループット合成システムとマテリアルズインフォマティクスの手法を駆使して新規半導体材料の開発を行い、全く新しいコンセプトに基づいた新材料の実現を目指した。特に、無機半導体ナノ構造が周期的に配列した金属−有機構造体（MOF）の結晶化条件と光物性発現の指針を探索した。MOF は、金属イオンが有機配位子で連結された多孔性フレームワークを有する物質群であり、吸着材料として分離などの分野での実用化がすでに始まっている。一方、MOF の構造中の節は複核金属クラスターやクラスターがさらに連結した低次元無機構造からなり、これが有機配位子で連結されて多孔性のフレームワークを形成している。そのため、もし MOF の節の構成元素とネットワーク構造を自在に制御できれば、低次元無機半導体と有機分子の周期構造による特異な電子状態を実現できる。一方、これまでに合成法が確立されているMOFのほとんどは電気を全く流さない絶縁体であった。その理由の一つとして、一般的な MOF の配位元素は酸素に限定されていたことがあげられる。このことは、MOF の電子物性を設計する際の大きな制約となっていた。もし、硫黄など、金属と共有結合的な配位結合を形成する配位元素からなるMOFを自在に合成できれば、従来のMOFでは実現が不可能であった高いキャリア移動度や可視光吸収などの物性発現が期待できる。しかし、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、合成化学上多くの課題が存在する。本研究では、従来合成が困難であった、含硫黄 MOF の合成を、マテリアルズインフォマティクスの手法を駆使して実現する事を目指した。

本研究では、このように合成した低次元無機構造が有する機能材料としての機能評価を行った。特にMOFの構造中には細孔が存在するため、フレームワーク中の活性部位に分子やイオンは自由にアクセス可能である。そのような材料は、太陽電池材料だけでなく、二次電池電極活物質、触媒、量子伝導材料など様々な分野への応用が期待できる。本研究では、MOF をこれまで系統的な合成が実現されていなかった、低次元半導体の集積化による全く新しい低次元半導体集積結晶と位置付けて、幅広い機能開拓を目指している。

2． 研究成果

（1）概要

一般に、金属−有機構造体（MOF）の節は複核金属クラスターやその連結構造から構成されており、二次構造単位（SBU）と呼ばれている。MOF 中の SBU の構造の次元性はドット（0D）、ナノワイヤー（1D）、ナノレイヤー（2D）など多岐にわたっている（図１）。MOF 結晶を無機半導体が高い規則性をもって集積した構造と見做せば、単なる無機構造の凝集では実現困難な高度な自己組織化構造に由来する物性の発現が実現できるため、優れた光物性やキャリア移動度の実現が期待できる。本研究では従来合成が困難であった低次元無機半導体を節に持つ難結晶性 MOF の合成条件探索を、機械学習によって効率化する手法を開発し、低次元無機半導体構造を骨格中に持つ MOF の合成とその電子物性の解明に成功した。 本研究の研究成果を合成法開発、新材料開発、機能探索の 3 つに分けて以下に示す。

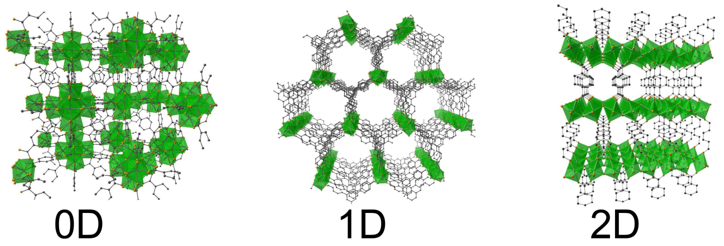

図 1. 様々な次元性を持つ MOF 中の SBU。本研究では、これを低次元半導体と見なし、新材料の探索を行う。

A. 合成法の開発

合成のハイスループット化を行うために、マイクロ流路による MOF 合成の環境を整えた。その際、結晶化機構を XAFS によりその場観察するシステムも併せて開発し、フロー環境での MOF の結晶化挙動の精密な評価を併せて行った。また、ハイスループット合成によって得られた MOF の合成実験データを、機械学習により解析する簡易なスキームを確立した。

B. 新材料の開発

従来合成が困難であるといわれていた、硫黄を配位元素として持つ MOF の合成に成功した。ハイスループット合成と機械学習の手法を組み合わせることで、10 種類以上の新規含硫黄 MOF の開発に成功し、未開拓の物質群の物性解明を可能とする足掛かりを築いた。

C. 材料の機能探索

合成した含硫黄 MOF の一部では、結晶構造中で金属−硫黄ネットワークが 3 次元的に広がっていた。バンド計算からそのような化合物では 3 次元的な電気伝導パスの存在が示唆され、実験的にも電気伝導特性を示すことが実証された。さらに、開発した新材料の光触媒特性についても評価を行い、水の水素発生触媒特性が発言することを見出した。

（２）詳細

A. 合成法の開発

・マイクロ流路による MOF 合成

マイクロメートルオーダー程度の微小空間で溶液を混合するマイクロ流路を用いてMOFの合成を行う環境を整備した。大容量の反応容器で合成を行う場合、熱や濃度むらなどが容器内に発生し、それが原因で不純物の生成につながる場合もあるが、マイクロ流路を用いて反応を行うことで、均一に瞬時に溶液を混合することが可能になり、反応の効率化が見込まれる。本研究では、2種類の配位子と1種類の金属から構成されるピラードレイヤー型 MOF を合成し、混合条件が生成物の結晶性にどのような影響を及ぼすかを評価した。さらに、流路中での結晶化機構を XAFS によりその場観察するシステムも併せて開発し、フロー環境での MOF の結晶化挙動の精密な評価を併せて行った。本研究で解明された MOF の結晶核生成過程の知見によって、結晶化のメカニズムに基づいた反応条件の検討が可能になり、より優れた特性を有する MOF の開発を効率良く進めることができるようになると期待される。

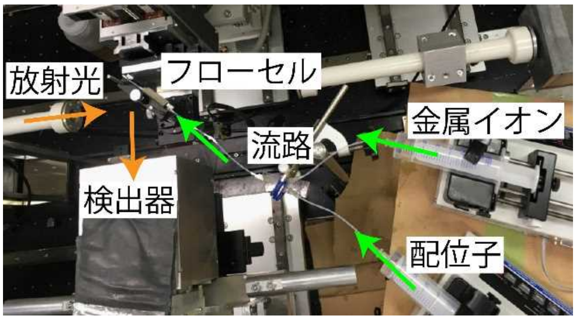

図2. 本研究で開発した *in-situ* XAFS 測定システム。結晶化の初期過程を観察できる。

・ハイスループット合成と機械学習の統合による難結晶性新規 MOF の開発

本研究では、含硫黄 MOF から成る新規 MOFs の合成条件探索を、温度、溶媒、濃度や混合比等を変えてハイスループットシステムにより行い、得られた粉末 X 線回折パターンを教師なし学習により解析し、分類を行った。その分類結果を基に教師あり学習である決定木による解析を行い、合成条件と回折パターンの相関を評価したところ、未知の結晶相が発現する合成条件が明らかとなった。現在、1 週間に 500 程度の合成条件を試行して、機械学習により解析することが可能な環境を実現している。

B. 新規含硫黄 MOF の開発

鉛を金属イオンとして用いた含硫黄 MOF の結晶構造を SPring-8 の放射光を用いた単結晶 X 線構造解析から明らかにすることに成功した。その結果、その構造中には三次元の Pb–S ネットワークが形成されていることが明らかとなった。さらに、上述のハイスループット合成と機械学習の手法を駆使することで、従来結晶化が困難であると考えられていた含硫黄 MOF を新規に 10 種類以上合成し、その結晶構造を決定することに成功した。

C. 含硫黄 MOF が示す光導電性と触媒特性

本研究で開発した含硫黄鉛 MOF の構造中の細孔には水のみが取り込まれて、アルコールなどの有機分子は入らないことを吸着実験より明らかにした。この新たに開発した MOF が光を吸収することで電気を流し、さらにそのエネルギーを利用することで水を水素に変換する触媒としての能力を持つことを実証した。DFT 計算から鉛と硫黄の原子が作る 3 次元ネットワークがバンドを形成し、触媒反応に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

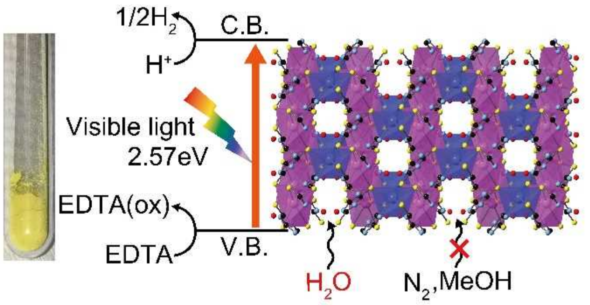

図 3. 開発した新規 MOF。Pb–S 結合からなる 3 次元構造が可視光吸収半導体として機能する。

3.　今後の展開

電気伝導特性を示す半導体 MOF の開発は世界的に激しい競争にさらされている分野であるが、現在は一部の確立された既存材料を中心に研究がなされており、全く新しいコンセプトの材料の開発は停滞していた。本研究ではハイスループット合成と機械学習を統合することにより、硫黄を節に持つ SBU を幅広い金属で合成し、その特性を系統的に評価することに成功しており、半導体 MOF の開発研究に強いインパクトを与えることが期待される。また、開発した含硫黄 MOF が光触媒として機能することも見出しており、これらの新材料が機能材料として応用されることが期待される。今後は本研究で確立したマテリアルズインフォマティクスに基づいた合成手法を駆使して新材料の合成を引き続き行うとともに、開発した新物質が示す物性と機能の探索を進めていく。

4.　自己評価

本研究では、当初予定していた新材料の合成手法の基盤技術を確立し、さらに提案した材料が高いポテンシャルを有することを実験的に実証した。まず、当初目標としていた、構造中に硫黄元素を含む新規MOFを合成し、光導電性を示すことを計算と実験から実証することに成功した。この成果は J. Am. Chem. 誌に掲載され、プレス発表を行い新聞報道もされて高い注目を集めた。さらに、本領域の支援を受けて確立したハイスループット合成システムと機械学習に基づく解析手法を統合することで、新たに10種類以上の新材料の開発にも成功した。これらの新規に開発した試料については、本領域の 1 期生である大阪大学の佐伯教授が開発したTRMCによるスクリーニング評価システムにより光導電性を評価し、バンド構造と光電気伝導特性の相関を確認した。本研究では、一般に合成が困難であると考えられていた含硫黄 MOF を、マテリアルズインフォマティクスの手法を活用することで系統的に合成することが可能であることを実証し、これらの新物質の系統的な研究への道を切り開いた。今後は、これらの新物質が持つポテンシャルを探索し、破壊的なイノベーションを引き起こす新材料の実現を目指していく。

5.　主な研究成果リスト

（1）代表的な論文（原著論文）発表

研究期間累積件数：10件

1. Y. Tanaka, Y. Kitamura, R. Kawano*, K. Shoji, M. Hiratani, T. Honma, H. Takaya, H. Yoshikawa, T. Tsuruoka, D. Tanaka*, Competing Roles of Two Kinds of Ligand during Nonclassical Crystallization of Pillared-Layer Metal-Organic Frameworks Elucidated Using Microfluidic Systems, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8889-8896
種類の配位子と1種類の金属から構成されるピラードレイヤー型MOFの生成メカニズムを、マイクロ流路を用いた合成と測定から解明し、MOFの合成にマイクロ流路を活用する手法の開発に成功した。特に、SPring-8の高輝度X線によるX線吸収微細構造(XAFS)とマイクロ流路を組み合わせた測定手法を新しく開発したことによって、これまでに観測することができなかった結晶化のごく初期の状態を評価することに成功した。本研究成果は関西学院大学、東京農工大、JST、SPrin-8によりプレスリリースされ、科学新聞などに掲載予定である。
2. Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimototo, D. Tanaka*, A new design strategy for redox-active molecular assemblies with crystalline porous structures for lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 27-32.
チオール基を有する架橋配位子と鉛の反応により、一般に合成が難しい含硫黄MOFの新規合成に成功した。一般にMOFは絶縁体としてふるまうことが知られているが、本研究で開発した物質は鉛-硫黄結合に由来する半導体特性を示すことを明らかとした。その電荷輸送特性を、実験と計算から評価し、さらに水分解水素発生光触媒として機能することを見出した。本研究成果は関西学院大学、JST、SPrin-8によりプレスリリースされ、12/2の科学新聞2面、12/26の化学工業日報1面、1/7の日刊工業新聞23面、などに掲載された。
3. K. Nakashima, T. Shimizu, Y. Kamakura, A. Hinokimoto, Y. Kitagawa, H. Yoshikawa,* D. Tanaka*, A new design strategy for redox-active molecular assemblies with crystalline porous structures for lithium-ion batteries, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 37-43.
優れた酸化還元特性を有するが電極活物質としては低い特性を示す2種類の有機分子を混合して、新規の電荷移動錯体を合成し、イオンが高速で拡散可能なパスを結晶構造中に形成していることを見出した。本研究では、開発した新材料がリチウムイオン電池の正極活物質として優れた特性を示すことに成功した。低い電極特性しか示さなかった有機物2種類でも、単純に混ぜるだけでイオン拡散パスが形成され、特性が劇的に向上するという、新しいコンセプトを実証した。本研究成果は関西学院大学とJSTによりプレスリリースされ、12/2の日刊工業新聞19面などに掲載された。

（2）特許出願

研究期間累積件数：0件

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）

受賞

1. ナイスステップな研究者2020

文部科学省科学技術・学術政策研究所（NISTEP）
2020 年 12 月

プレスリリース

1. マイクロ流路を利用して、多孔性材料の生成メカニズムを解明～結晶生成における各配位子の役割解明
2020 年 7 月 11 日　JST 関西学院大学 SPring-8 東京農工大の共同プレスリリース
8/6 の日刊工業新聞 23 面に掲載
2. 「光をあてることで、水を分解して水素を発生させる新たな多孔性物質」を開発
2019 年 12 月 24 日　JST と関西学院大学の共同プレスリリース
12/2 の科学新聞 2 面、12/26 の化学工業日報 1 面、1/7 の日刊工業新聞 23 面、に掲載

招待講演

1. 機械学習を活用した新規金属有機構造体（MOF）の合成条件探索
日本化学会第 101 回春季年会　ATP 招待講演
2021 年 3 月
2. 機械学習による結晶形成機構解明を基盤とした新規ナノクラスターMOF の開発
分子研研究会「錯体化学を基盤とした階層構造制御と機能発現」
2019 年 3 月 自然科学研究機構　岡崎